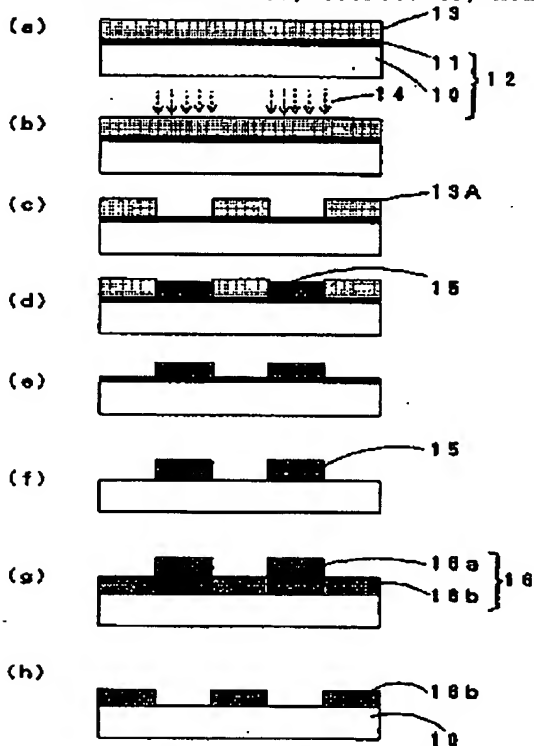


L1 ANSWER 2 OF 2 WPINDEX COPYRIGHT 2005 THE THOMSON CORP on STN
 AN 1996-446890 [45] WPINDEX
 DNN N1996-376524 DNC C1996-140536
 TI Mfr. of photomask pattern - comprises using metallic film as masking material for conductive plating layer.
 DC G06 L03 P84 U11
 PA (NIPQ) DAINIPPON PRINTING CO LTD
 CYC 1
 PI JP 08220771 A 19960830 (199645)* 6 G03F007-26 <--
 JP 3563809 B2 20040908 (200459) 9 G03F007-26
 ADT JP 08220771 A JP 1995-47920 19950214; JP 3563809 B2 JP 1995-47920 19950214
 FDT JP 3563809 B2 Previous Publ. JP 08220771
 PRAI JP 1995-47920 19950214
 IC ICM G03F007-26
 ICS G03F001-08; G03F007-40; H01L021-306; H01L021-3065



AB JP 08220771 A UPAB: 19961111
 Mfr. comprises: (A) laying a mask for plating on electric conductive layer prepared on transparent substrate, carrying out the plating so as to form plated film on the layers selectively; (B) removing the mask for plating while leaving the plated film formed on the layer; (C) removing the layer selectively using the plated film as mask by etching process; (D) forming a thin film useable for forming a lift-off layer on whole surface of the substrate and selectively formed plated film; and then forming pattern with an aid of the thin film directly formed on the transparent substrate by removing the plated film selectively formed on the electric conductive layer and the same layer by etching and also the thin film on the plated film.

ADVANTAGE - Through using metallic film as masking material the formation of photomask pattern is performed by one patterning only.
 Dwg.1/3

FS CPI EPI GMPI
 FA AB; GI
 MC CPI: G06-E02; G06-E04; L04-C06A
 EPI: U11-C04D1; U11-C04E2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-220771

(43) 公開日 平成8年(1996)8月30日

(51) Int. Cl. °

識別記号

F I

G03F 7/26

513

G03F 7/26

513

7/40

521

7/40

521

H01L 21/3065

H01L 21/302

K

21/306

21/306

N

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全6頁)

(21) 出願番号 特願平7-47920

(22) 出願日 平成7年(1995)2月14日

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 竹居 滋郎

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

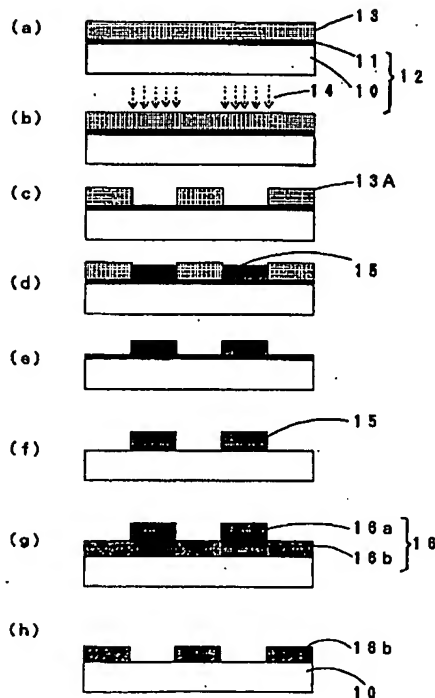
(74) 代理人 弁理士 小西 淳美

(54) 【発明の名称】 パターン形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 一度のパターニングのみですむ、リフトオフ法によるフォトリソ等のパターニング方法を提供する。

【構成】 透明基板10上の導電層11上に、メッキ用マスク13Aを配設した後、メッキを行い、選択的に導電層11上にメッキ膜15を形成する工程、選択的に形成された導電層11上のメッキ膜15を残し、メッキ用マスク13Aを除去する工程、選択的に形成された導電層11上のメッキ膜15をマスクとして、導電層11をエッチング等により、選択的に除去する工程、透明基板10上および選択的に形成された導電層11上のメッキ膜15の上、全面に、リフトオフ層を形成するための薄膜16を形成する工程、選択的に形成された導電層11上のメッキ膜15および導電層11をエッチング等により除去するとともに、該メッキ膜15上の薄膜16aを除去し、透明基板11上に直接形成された薄膜16bによりパターンを形成するリフトオフ工程、で構成される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フォトマスク等のパターンをリフトオフ法により形成する方法であって、順に、(A) 透明基板上の導電層上に、メッキ用マスクを配設した後、メッキを行い、選択的に導電層上にメッキ膜を形成する工程、

(B) 選択的に形成された導電層上のメッキ膜を残し、メッキ用マスクを除去する工程、(C) 選択的に形成された導電層上のメッキ膜をマスクとして、導電層をエッチング等により、選択的に除去する工程、(D) 透明基板上および選択的に形成された導電層上のメッキ膜の 10 上、全面に、リフトオフ層を形成するための薄膜を形成する工程、(E) 選択的に形成された導電層上のメッキ膜および導電層をエッチング等により除去するとともに、該メッキ膜上の薄膜を除去し、透明基板上に直接形成された薄膜によりパターンを形成するリフトオフ工程、を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 2】 請求項 1 記載の導電層がクロム等の金属ないし金属化合物であることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 3】 フォトマスク等のパターンをリフトオフ法により形成する方法であって、順に、(a) 透明基板表面に、パラジウム等の触媒溶液浸漬処理等を施した後、該透明基板表面上に、メッキ用マスクを配設した後、無電解メッキを行い、選択的に透明基板上にメッキ膜を形成する工程、(b) 選択的に形成された透明基板 20 上のメッキ膜を残し、メッキ用マスクを除去する工程、(c) 透明基板上およびメッキ膜の上、全面に、リフトオフ層を形成するための薄膜を形成する工程、(d) 選択的に形成された透明基板上のメッキ膜をエッチング等により除去するとともに、該メッキ膜上の薄膜を除去し、透明基板上に直接形成された薄膜によりパターンを形成するリフトオフ工程、を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 4】 請求項 1 ないし 3 記載のメッキ用マスクは、順に、透明基板上に直接ないし、透明基板上の導電層上にレジストを塗布形成する工程、塗布形成されたレジストに電離放射線の照射を選択的に行う工程、現像処理等を行い、レジストパターンからなるメッキ用マスクを形成する工程、を経て配設されることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 5】 請求項 1 ないし 4 記載のリフトオフ層を形成するための薄膜が、金、白金、酸化ハフニウム単体またはそれらを含む物質からなることを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リフトオフ法を用いたパターン形成方法に関し、特に、IC、LSI、超LSI等の半導体素子の製造に用いられるフォトマスクのパターンの形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、半導体素子や半導体素子の製造に用いられるフォトマスクの製造の際に、金属、金属化合物および有機化合物がパターンニングされた薄膜の状態で使用されていた。例えば、半導体素子では金属配線、抵抗体、コンデンサー誘電体、絶縁体に、フォトマスクでは遮光膜パターン等に用いられていた

金属や金属化合物の薄膜のパターンニングは、通常、基板に該金属ないし金属化合物の薄膜を全面にスパッタ法もしくはCVD法により形成し、その薄膜上にフォトリジスト等を塗布形成し、電離放射線を選択的に照射し、現像等の処理を経て、レジストパターンを形成した後、これをマスクとして該金属ないし金属化合物をウェットエッチング法もしくはドライエッチング法で選択的にエッチングして、行っていた。有機化合物のパターンニングは、選択的にドライエッチングする方法や選択的にデポジションする方法によって行われていた。図3を用いて、ウェットエッチング法もしくはドライエッチング法による薄膜パターンの形成を説明する。まず、透明基板 30と薄膜31とからなる基板32の薄膜31上にフォトリジスト(マスキング材料)33を塗布した(図3(a))後、フォトリジスト33に電離放射線34を選択的に照射し(図3(b))、現像処理等を経て所望のレジストパターン33Aを得る。(図3(c)) この後、レジストパターン33Aをマスクとして、薄膜31の露出した部分をウェットエッチングないしドライエッチングによりエッチングして除去し(図3(d)) 30 した後、レジストパターン33Aを除去して、所望の薄膜パターン31Aをえる。(図3(e))

本方法は、通常のフォトマスクの作製等に一般的に使用されている。しかしながら、金属、金属化合物および有機化合物の種類によっては、ウェットエッチング、もしくはドライエッチングができないものや、ウェットエッチングもしくはドライエッチングはできてもレジスト(感光性高分子マスキング材)とのウェットエッチング 40 対薬品性、対ドライエッチング耐性等に問題があり、現実に利用できないものがあつた。

【0003】 これに対応するため、リフトオフ法を用いて薄膜をパターンニングする方法が提案されている。このリフトオフ法は、簡単には、基材上にパターンニングされたレジスト等からなるマスキング材料を含み、基材上全面に、所望のパターンニングを行うための薄膜を成膜した後、マスキング材料を溶剤等で溶解、膨潤させ、マスキング材料を除去するとともにマスキング材料上に形成されていた部分の薄膜を除去し、これにより、所望の薄膜パターンを基材上に得るものである。更に、図2を用いて従来のリフトオフ工程による薄膜パターンの形成を説明しておく。まず、基板(透明基板)20の表面にフォトリジスト(マスキング材料)23を塗布した(図2(a))後、フォトリジスト23に電離放射線24を選

択的に照射し（図 2（b））、現像処理等を経て所望のレジストパターン 2 3 A を得る。（図 2（c））

この後、レジストパターン 2 3 A を含み基板 2 0 の全面に、金属薄膜 2 5 を成膜する。（図 2（d））

次いで、レジストパターン（マスキング材料）2 3 A 部を溶剤等により、溶解ないし膨潤させ除去させるとともに、レジストパターン（マスキング材料）2 3 A 部上に成膜されている金属薄膜 2 5 a を同時に除去し、他の基板の上に直接形成されている金属薄膜 2 5 b はそのままにして、所望の金属薄膜からなるパターンを形成する。（図 2（e））

ここでは、レジストパターン 2 3 A 部がリフトオフする際のマスキング材となっている。

【0 0 0 4】しかし、この従来のリフトオフ工程を用いた薄膜のパターニングにおいても、リフトオフすべき膜の組成によっては、成膜時に基板の加熱が必要であったり、高真空状態が必要であったりする。成膜時に基板の加熱や、高真空状態が必要である場合に、フォトレジストをリフトオフする際のマスキング材として用いると、耐熱性、脱ガス特性の点で、問題となることがあった。このため、上記、従来のリフトオフ法を用いた薄膜のパターニング方法におけるマスキング材料としてのレジストに替え、耐熱性、脱ガス特性に優れた金属や金属化合物からなる薄膜を使用するパターニング方法も提案されている。

【0 0 0 5】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、従来のリフトオフ法を用いた薄膜のパターニング方法においても、リフトオフのマスキング材料として耐熱性、脱ガス特性に優れた金属膜や金属化合物からなる薄膜の使用が提案されているが、リフトオフのマスキング材料としての金属膜や金属化合物の薄膜をパターニングすることが必要である。即ち、パターニングされたフォトマスクを用いて転写により、リフトオフのマスキング材料としての金属膜や金属化合物の薄膜をパターニングする工程等が必要となる。このため、工程全体としてはパターニング工程を二度行う必要があり、工程が長く複雑になり、品質的、パターン作製の上の作業性面でも問題となっていた。本発明は、このような状況のもと、リフトオフ法を用いた薄膜のパターニング方法において、リフトオフする際のマスキング材として金属膜を使用し、且つ、一度のパターニングのみですむ、リフトオフ法によるパターニング方法を提供しようとするものである。特に、金、白金、酸化ハフニウム等を含む薄膜のように、ウェットエッチング法やドライエッチング法によるパターニングが難しい材質からなる薄膜のパターニング法を提供しようとするものである。

【0 0 0 6】

【課題を解決するための手段】本発明のパターン形成方法は、フォトマスク等のパターンをリフトオフ法により

形成する方法であって、順に、（A）透明基板上の導電層上に、メッキ用マスクを配設した後、メッキを行い、選択的に導電層上にメッキ膜を形成する工程、（B）選択的に形成された導電層上のメッキ膜を残し、メッキ用マスクを除去する工程、（C）選択的に形成された導電層上のメッキ膜をマスクとして、導電層をエッチング等により、選択的に除去する工程、（D）透明基板上および選択的に形成された導電層上のメッキ膜の上、全面に、リフトオフ層を形成するための薄膜を形成する工程、（E）選択的に形成された導電層上のメッキ膜および導電層をエッチング等により除去するとともに、該メッキ膜上の薄膜を除去し、透明基板上に直接形成された薄膜によりパターンを形成するリフトオフ工程、を含むことを特徴とするものである。そして、上記の導電層がクロム等の金属ないし金属化合物であることを特徴とするものである。また、本発明のパターン形成方法は、フォトマスク等のパターンをリフトオフ法により形成する方法であって、順に、（a）透明基板表面に、パラジウム等の触媒溶液浸漬処理等を実施した後、該透明基板表面上に、メッキ用マスクを配設した後、無電解メッキを行い、選択的に透明基板上にメッキ膜を形成する工程、

（b）選択的に形成された透明基板上のメッキ膜を残し、メッキ用マスクを除去する工程、（c）透明基板上およびメッキ膜の上、全面に、リフトオフ層を形成するための薄膜を形成する工程、（d）選択的に形成された透明基板上のメッキ膜をエッチング等により除去するとともに、該メッキ膜上の薄膜を除去し、透明基板上に直接形成された薄膜によりパターンを形成するリフトオフ工程、を含むことを特徴とするものである。そして、上記のメッキ用マスクは、順に、透明基板上に直接ないし透明基板上の導電層上にレジストを塗布形成する工程、塗布形成されたレジストに電離放射線の照射を選択的に行う工程、現像処理等を行い、レジストパターンからなるメッキ用マスクを形成する工程、を経て配設されることを特徴とするものである。そしてまた、上記リフトオフ層を形成するための薄膜が、金、白金、酸化ハフニウム単体またはそれらを含む物質からなることを特徴とするものである。

【0 0 0 7】

【作用】本発明のパターン形成方法は、上記のような構成にすることにより、リフトオフ法を用いた薄膜のパターニング方法において、リフトオフする際のマスキング材とし金属膜を使用し、且つ、一度のパターニングのみですむ、リフトオフ法によるパターニング方法を可能としている。詳しくは、リフトオフする際のマスキング材とし金属膜を用いていることにより、所望の薄膜パターンを形成するための薄膜形成時に、基板を加熱しても、高真空状態にしても、図 2 に示す、リフトオフする際のマスキング材をフォトレジストとした場合に見られた、マスキング材（レジスト）の耐熱性、脱ガス特性の問題

を解決している。本発明のパターン形成方法の場合、パターニングは一度ですむことより、金属ないし金属化合物を、基板上にパターニングして、リフトオフのマスキング材とする、図2に示す従来のリフト方法で、フォトレジストパターン23Aを、転写作製による金属ないし金属化合物パターンに単に替えた場合の工程に比べ、全工程を大幅に簡素化している。結果的に、品質面的に優れたものが得られ、且つ、作業面でも図2に示す従来工程でフォトレジストパターン23Aを金属ないし金属化合物のパターンに替えた工程に比べ優れることとなる。10
また、リフトオフ法で薄膜のパターニングを行うため、従来の図3に示す、ウェットエッチング法やドライエッチング法に対応できない、薄膜のパターニングを可能にしている。そして、導電層がクロム等の金属ないし金属化合物であることにより、従来のフォトマスクブランクスをそのまま適用できるものとしている。そしてまた、上記メッキ用マスクを形成する工程が、順に、透明基板上の導電層上にレジストを塗布形成する工程と、導電層上のレジストに露光、現像処理等を行い、レジストパターンからなるメッキ用マスクを形成する工程とからなる20
ことより、従来のフォトマスク作製のレジスト製版工程をそのまま適用できるものとしている。そしてまた、上記リフトオフ層を形成するための薄膜を、金、白金、酸化ハフニウムまたはそれらを含む物質とすることにより、特に、ウェットエッチング法やドライエッチング法によるパターニングが難しい材質からなる薄膜のパターニング法を、比較的簡単な工程で達成できるようにしている。

【0008】

【実施例】本発明の実施例を図にそって説明する。図1は本実施例のパターン形成方法を示した工程図である。図1中、10は透明基板、11は遮光膜、12はフォトマスクブランクス、13はレジスト、13Aはレジストパターン、14は電離放射線、15はメッキ層、16は薄膜、16aはリフトオフ層、16b薄膜パターン部である。

【0009】以下、図1をもとに、本実施例のパターン形成方法を各工程に沿って説明する。まず、石英ガラス板からなる透明基板10上に厚さ0.1~ μm の金属クロム薄膜からなる導電膜(遮光膜)11を設けたフォトマスクブランクス12の導電膜(遮光膜)11上にレジスト13を塗布し(図1(a))した。レジスト13としては、電子ビームポジ型レジストAZ-5200(ヘキスト社製)を用い、回転塗布方法により、加熱乾燥処理を施し、およそ厚さ1.0 μm とした。加熱処理はホットプレートを用い150°Cで20分間とした。次いで、レジスト13に電離放射線14を選択的に照射し(図1(b))、これを現像、乾燥してレジストパターン13Aを形成した。(図1(c))。

電離放射線14の照射は通常の電子ビーム装置を用い、50

10KeV加速電圧、10 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 露光量で行い、テトラメチルアンモニウムハンドロオキシドを主成分とする水溶性アルカリ現像液で、常温、1分間現像し、純粋流水でリンスし、スピン乾燥を行った後、レジストパターン13Aと導電膜(遮光膜)11との密着性を上げるため加熱処理をオープン120°Cで30分間行った。次に、レジストパターン13Aをメッキ用マスクとして、硫酸銅電解メッキ処理を行い、導電膜(遮光膜)11の露出した領域にメッキ層15をメッキ用マスクより少し薄いおよそ0.8 μm の厚で成膜した。(図1(d))

ここで用いた硫酸銅メッキは、メッキ液に硫酸銅水和物220g/l、硫酸60g/l、塩素イオン50mg/l、市販の銅メッキ用光沢剤を適量まぜたものを用い、メッキ液温度23~28°C、陰極電流密度1~4Ad/mm²、陽極電流密度を1~24Ad/mm²のメッキ条件で行った。メッキ層15は電解メッキのため露出した導電膜(遮光膜11)上にしか形成されない。また、リフトオフ用マスキング材料として使用するため、レジストの開口部のサイズより大きくしないことが必要で、メッキ層15の厚さはレジストパターン13Aの厚さより薄くなるように、メッキ時間で調整した。この後、レジストパターン13A部を溶剤剥離除去した。

(図1(e))

レジストパターン13A部の剥離はエタノールアミンを主成分とする剥離液で60°C、3分間、超音波下で行い、純粋でリンスした。次いで、露出している導電膜(遮光膜)11を、メッキ層15をマスクとしてウェットエッチングした。(図1(f))

ウェットエッチングは硝酸第2セリウムアンモニウムを主成分とする水溶液で、常温、1分間スプレーエッチングを行い、純粋でリンスした。次いで、酸化ハフニウム(HfO₂)からなる薄膜16をメッキ層15を含む透明基板10の一方の面、全面にスパッタにより約300nm成膜した。(図1(g))

この後、金属銅からなるメッキ層15と金属クロムからなる導電膜(遮光膜)11とを硝酸第2セリウムアンモニウムを主成分とする水溶液でエッチング除去するとともに、メッキ層15上に形成されていたリフトオフ層16aを除去し、所望の酸化ハフニウム(HfO₂)からなる薄膜パターン16bを得た。(図1(h))

【0010】以上、本発明の実施例を説明したが、実施例中の、使用する材料や装置、または条件等はこれに限定されるものではない。特に、メッキ条件は、メッキ装置、メッキ面の面積、メッキ膜の種類等に強く影響されるため、この条件に限定されるものではない。尚、リフトオフする際のマスキング材となる酸化ハフニウム(HfO₂)は、位相シフトフォトマスクのエッチングストッパー層等に用いられもので、ドライエッチング、ウェットエッチング処理が難しいとされている。

7

【0011】上記実施例においては、透明基板 10 上に導電膜（遮光膜） 11 を設けたフォトマスクブランクスを用いているが、透明基板 10 上に直接レジストパターンを形成した後、露出されている基板面だけに無電解メッキを行い、図 1 に示す、メッキ層 15 を形成しても良い。この場合は、あらかじめ、透明基板 10 上にレジストを塗布する前にパラジウム等の触媒溶液で浸漬を行っておく。

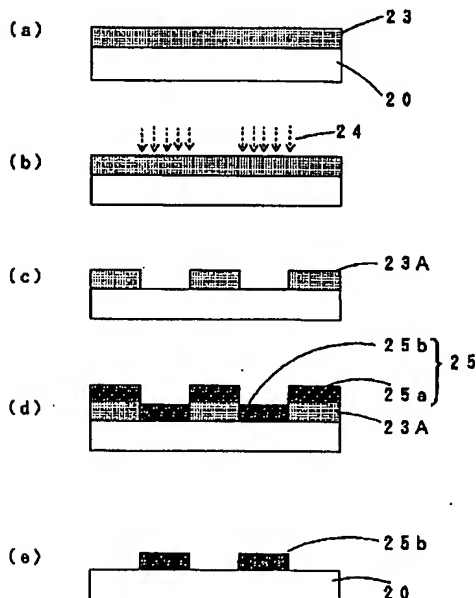
【0012】

【発明の効果】本発明のパターン形成方法は、上記のように、リフトオフ法を用いた薄膜のパターニング方法において、リフトオフする際のマスキング材として金属膜を用い、且つ、一度のパターニングのみですむ、リフトオフ法によるパターニング方法を可能としている。このため、図 2 に示す従来のリフトオフ法で、リフトオフのマスキング材として金属ないし金属化合物を用いて転写によりパターニングした場合に比べ、工程を簡略化させているため、品質的にも優れたパターニングを可能としている。勿論、リフトオフ法で薄膜のパターニングを行うため、従来の図 3 に示す、ウエットエッチング法やドライエッチング法に対応できない、薄膜のパターニングを可能にしている。結果として、従来のウエットエッチング法やドライエッチング法では作製が難しいとされていた、金、白金、酸化ハフニウム単体またはそれらを含む物質からなる薄膜のパターニング作製を、比較的簡単な工程で行えるものとしている。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例のパターン形成方法の工程図

【図 2】



8

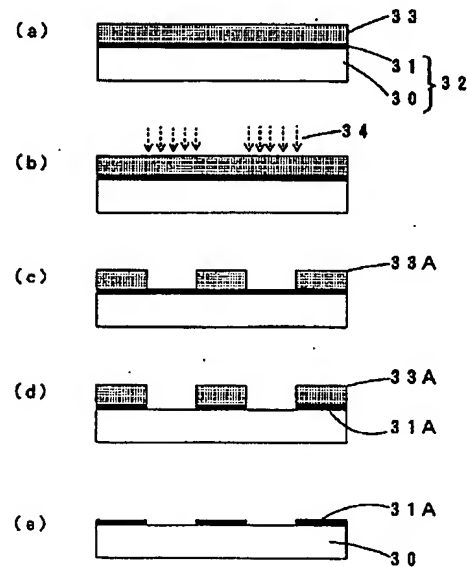
【図 2】従来のリフトオフ方法工程図

【図 3】従来のウエットエッチング法、ドライエッチング法を説明するための工程図

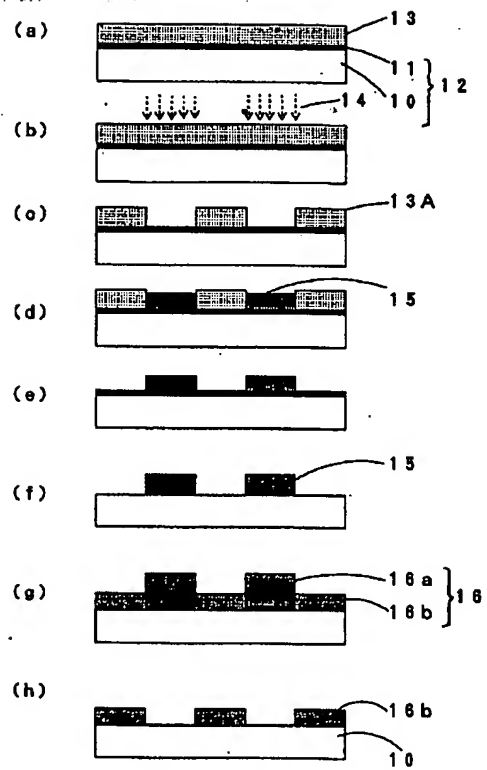
【符号の説明】

10	透明基板
11	導電膜（遮光膜）
12	フォトマスクブランクス
13	レジスト
13A	レジストパターン
14	電離放射線
15	メッキ層
16	薄膜
16a	リフトオフ層
16b	薄膜パターン部
20	基板（透明基板）
23	フォトレジスト（マスキング材料）
23A	レジストパターン
24	電離放射線
25、25a、25b	金属薄膜
30	透明基板
31	薄膜
31A	薄膜パターン
32	基板
33	フォトレジスト（マスキング材料）
33A	レジストパターン
34	電離放射線

【図 3】



【図1】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.